

1/1

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480001836.8

[51] Int. Cl.

H01R 11/01 (2006.01)

C09J 9/02 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

H01B 1/00 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

H01L 21/60 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100380741C

[51] Int. Cl. (续)

H05K 1/14 (2006.01)

H05K 3/36 (2006.01)

[22] 申请日 2004.6.24

[21] 申请号 200480001836.8

[30] 优先权

[32] 2003.6.25 [33] JP [31] 181593/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/008896 2004.6.24

[87] 国际公布 WO2005/002002 日 2005.1.6

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.4

[73] 专利权人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 有福征宏 渡边伊津夫 后藤泰史

小林宏治 小岛和良

[56] 参考文献

JP2001-189171A 2001.7.10

JP8-293526A 1996.11.5

JP4-30542A 1992.2.3

审查员 莫璐

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟晶

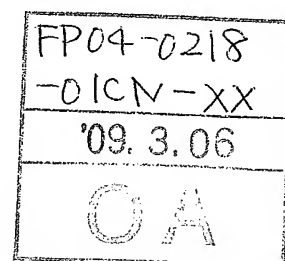
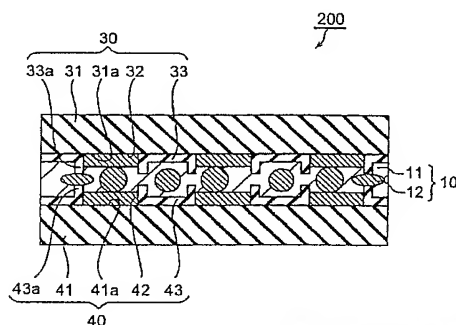
权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图 7 页

[54] 发明名称

电路连接材料、电路构件的连接结构及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种电路连接材料，其用于将电路构件(30)、(40)彼此连接，该电路构件(30)是由电极(32)及绝缘层(33)在基板(31)的面(31a)上邻接而形成；该电路构件(40)是由电极(42)及绝缘层(43)在基板(41)的面(41a)上邻接而形成，绝缘层(33、43)的边缘部(33a、43a)以主面(31a、41a)作为基准较电极(32、42)为厚地形成；其特征在于包含：粘接剂组合物(51)，以及导电粒子(12)，该导电粒子的平均粒径大于等于 $1\mu\text{m}$ 小于 $10\mu\text{m}$ 且硬度为 $1.961\sim 6.865\text{GPa}$ ；通过固化处理，在 40°C 的贮存弹性模量成为 $0.5\sim 3\text{GPa}$ ， 25°C 至 100°C 的平均热膨胀系数成为 $30\sim 200\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。



1. 一种电路连接材料，其是用于连接第一电路构件及第二电路构件的电路连接材料，该第一电路构件是第一电路电极与第一绝缘层在第一电路基板的主面上邻接形成的电路构件，该第二电路构件是第二电路电极与第二绝缘层在第二电路基板的主面上邻接形成的电路构件；在前述第一及第二电路构件的至少一方，前述绝缘层的至少一部分是以前述主面作为基准、厚于前述电路电极而形成；其特征在于，

含有粘接剂组合物以及导电粒子，该导电粒子平均粒径大于等于 $1\mu\text{m}$ 小于 $10\mu\text{m}$ 且硬度为 $1.961\sim 6.865\text{GPa}$ ；

通过固化处理，在 40°C 的贮存弹性模量成为 $0.5\sim 3\text{GPa}$ ，固化处理后 25°C 至 100°C 的平均热膨胀系数成为 $30\sim 200\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述电路连接材料，其中，所述导电粒子具备：由有机高分子构成的核体，以及形成于该核体上的由铜、镍、镍合金、银或银合金构成的金属层；前述金属层的厚度为 $50\sim 170\text{nm}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述电路连接材料，其中，所述导电粒子具备由金或钯构成的最外层，前述最外层的厚度为 $15\sim 70\text{nm}$ 。

4. 根据权利要求 1 或 2 任一项所述电路连接材料，其中，所述粘接剂组合物包含环氧树脂、和前述环氧树脂的潜在性固化剂。

5. 根据权利要求 1 或 2 任一项所述电路连接材料，其中，所述粘接剂组合物包含自由基聚合性物质，和通过加热而产生游离自由基的固化剂。

6. 根据权利要求 1 或 2 任一项所述电路连接材料，其中，所述电路连接材料通过固化处理，玻璃转化温度成为 $60\sim 200^\circ\text{C}$ 。

7. 根据权利要求 1 或 2 任一项所述电路连接材料，其中，进一步含有薄膜形成材料。

8. 根据权利要求 7 所述电路连接材料，其中，所述薄膜形成材料是苯氧树脂。

9. 一种薄膜状电路连接材料，其特征在于，是将权利要求 1~8 任一项所述电路连接材料形成为薄膜状而成。

10. 一种电路构件的连接结构，其具备：

第一电路构件，其是第一电路电极与第一绝缘层在第一电路基板的主面上邻接形成；

第二电路构件，其是第二电路电极与第二绝缘层在第二电路基板的主面上邻接形成；以及

电路连接构件，其设置于前述第一电路构件的主面与前述第二电路构件的主面之间、连接前述第一及第二电路构件彼此；

在前述第一及第二电路构件的至少一方，前述绝缘层的至少一部分是以前述电路基板的主面为基准、厚于前述电路电极而形成；其特征在于，

前述电路连接构件包含绝缘性物质、以及导电粒子，该导电粒子的平均粒径大于等于 $1\mu\text{m}$ 小于 $10\mu\text{m}$ 且硬度为 $1.961\sim 6.865\text{GPa}$ ；

前述电路连接构件在 40°C 的贮存弹性模量为 $0.5\sim 3\text{GPa}$ 且 25°C 至 100°C 的平均热膨胀系数为 $30\sim 200\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ；

前述第一电路电极与前述第二电路电极经由前述导电粒子而电性连接。

11. 根据权利要求 10 所述电路构件的连接结构，其中，所述导电粒子具备：由有机高分子构成的核体，以及形成于该核体上的由铜、镍、镍合金、银或银合金构成的金属层；前述金属层的厚度为 $50\sim 170\text{nm}$ 。

12. 根据权利要求 10 或 11 所述电路构件的连接结构，其中，所述导电粒子具备由金或钯构成的最外层，前述最外层的厚度为 $15\sim 70\text{nm}$ 。

13. 根据权利要求 10 或 11 任一项所述电路构件的连接结构，其中，在电路构件中，所述绝缘层的至少一部分是以所述电路基板的主面作为基准、厚于所述电路电极而形成的，所述绝缘层的至少一部分的厚度与所述电路电极的厚度之差为 $50\sim 600\text{nm}$ 。

14. 根据权利要求 10 或 11 任一项所述电路构件的连接结构，其中，所述电路连接构件的玻璃转化温度为 $60\sim 200^\circ\text{C}$ 。

15. 根据权利要求 10 或 11 任一项所述电路构件的连接结构，其中，所述绝缘层是由有机绝缘性物质、二氧化硅及氮化硅中的任意一种所构成。

16. 根据权利要求 10 或 11 任一项所述电路构件的连接结构，其中，在所述第一及第二电路构件的至少一方，所述电路电极的表面积小于等于 15000

μm^2 , 且在所述第一电路电极与所述第二电路电极之间的平均导电粒子数大于等于 3 个。

17. 根据权利要求 10 或 11 任一项所述电路构件的连接结构, 其中, 在所述第一及第二电路构件的至少一方, 所述电路电极具有表面层, 该表面层是由金、银、锡、铂族金属或铟锡氧化物所构成。

18. 根据权利要求 10 或 11 任一项所述电路构件的连接结构, 其中, 在所述第一及第二电路构件的至少一方, 所述电路基板是由有机绝缘性物质、玻璃或硅所构成。

19. 一种电路构件的连接结构的制造方法, 该电路构件的连接结构具备:
第一电路构件, 其是第一电路电极与第一绝缘层在第一电路基板的主面上邻接形成;

第二电路构件, 其是第二电路电极与第二绝缘层在第二电路基板的主面上邻接形成; 以及

电路连接构件, 其设置于前述第一电路构件的主面与前述第二电路构件的主面之间、连接前述第一及第二电路构件彼此;

在前述第一及第二电路构件的至少一方, 前述绝缘层的至少一部分是以前述电路基板的主面作为基准、厚于前述电路电极而形成;

使权利要求 9 所述薄膜状电路连接材料介于前述第一电路基板的主面与前述第二电路基板的主面之间;

通过经由前述第一及第二电路构件加热及加压前述电路连接材料而进行固化处理, 连接前述第一电路构件与前述第二电路构件, 使前述第一电路电极与前述第二电路电极经由前述导电粒子而电性连接。

电路连接材料、电路构件的连接结构及其制造方法

技术领域

本发明涉及电路连接材料、使用其的薄膜状电路连接材料、电路构件的连接结构及其制造方法。

背景技术

自古以来，就已知道将液晶显示器、TCP(Tape Carrier Package: 卷带式封装)与 FPC(Flexible Printed Circuit: 挠性印刷电路板)、TCP、或 FPC 与印刷电路板等电路构件相互连接的电路构件的连接结构，在如此电路构件相互连接中，使用在粘接剂中分散导电粒子而成的电路连接材料(例如，异向导电性粘接剂)(参照例如，特开昭 59-120436 号公报、特开昭 60-191228 号公报、特开平 1-251787 号公报、特开平 7-90237 号公报、特开 2001-189171 号公报)。

另一方面，伴随着近年电子仪器的小型化、薄型化，电路不断向高密度化发展，电路构件中的电路电极间的间隔或电路电极的宽幅变得非常窄，难以确保电路电极间的高绝缘性。因此，在电路构件中，为确保电路电极间的高绝缘性，认为需要在电路电极间设置由有机绝缘性物质、二氧化硅、氮化硅等所构成的绝缘层。

图 7 是表示电路构件的连接结构的先前例的剖面图。如图 7 所示，电路构件的连接结构 100 具备：第一电路构件 131、第二电路构件 141，第一电路构件 131 与第二电路构件 141 通过电路连接构件 150 连接。第一电路构件 131 是由电路基板 132、邻接于电路基板 132 的一面 132a 上所形成的电路电极 133 及绝缘层 134 而构成，绝缘层 134 的一部分形成为呈跨上电路电极 133 的边缘的形状。即，绝缘层 134 的一部分是以电路基板 132 的一面 132a 作为基准、厚于电路电极 133 而形成。此外，第二电路构件 141 是与第一电路构件 131 相同的构成，由电路基板 142、邻接于电路基板 142 的一面 142a 上所形成的电路电极 143 及绝缘层 144 而构成，绝缘层 144 的一部分形成为呈跨上电路

电极 143 的边缘的形状。另一方面，电路连接构件 150 是，例如在苯并鸟粪胺树脂粒子的表面形成镀镍层而得到的导电粒子 152 分散于绝缘性物质 151 中而成。此处，例如导电粒子的平均粒径是 $5\mu\text{m}$ 且硬度(K 值)为 7490N/mm^2 。

发明内容

但是，前述的以往的电路构件的连接结构 100 具有以下所示问题。

即，在图 7 所示电路构件的连接结构 100 中，有对向的电路电极 133、143 间的接触电阻变大，同时电气特性的长期可靠性不足的问题。

本发明是鉴于上述情况而进行的，以提供可充分降低对向的电路电极间的连接电阻，且电气特性的长期可靠性优异的电路连接材料、使用其的薄膜状电路连接材料、电路构件的连接结构及其制造方法为目的。

本发明人锐意研究解决上述问题的结果是，发现产生上述问题的原因尤其在于导电粒子的硬度。即，本发明人发现，若导电粒子的硬度过大，则导电粒子被夹在跨上电路电极的边缘的绝缘膜相互间，导电粒子无法充分地、对向的电路电极 133、143 都接触，其结果是，对向的电路电极 133、143 间的连接电阻将变大。于是，本发明人以在电路构件中绝缘膜的一部分形成为跨上电路电极的边缘的形状为前提，进一步累积锐意研究解决上述问题的结果是，发现通过利用以固化处理使 40°C 的贮存弹性模量及 $25\sim 100^\circ\text{C}$ 的平均热膨胀系数位于特定范围，且导电粒子的平均粒径及硬度位于特定范围的电路连接材料，可解决上述问题，从而实现完成本发明。

即，本发明是一种电路连接材料，其是用于连接第一电路构件及第二电路构件的电路连接材料，该第一电路构件是第一电路电极与第一绝缘层在第一电路基板的主面上邻接形成的电路构件，该第二电路构件是第二电路电极与第二绝缘层在第二电路基板的主面上邻接形成的电路构件；在前述第一及第二电路构件的至少一方，前述绝缘层的至少一部分是以前述主面作为基准、厚于前述电路电极而形成；其特征在于：含有粘接剂组合物以及导电粒子，该导电粒子平均粒径大于等于 $1\mu\text{m}$ 小于 $10\mu\text{m}$ 且硬度为 $1.961\sim 6.865\text{GPa}$ ；通过固化处理，在 40°C 的贮存弹性模量成为 $0.5\sim 3\text{GPa}$ ；通过固化处理， 25°C 至 100°C 的平均热膨胀系数成为 $30\sim 200\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。

根据该电路连接材料，使之介在于第一及第二电路构件之间，经由第一

及第二电路构件加热及加压，进行固化处理，则可充分减低对向的电路电极间的连接电阻。此外，可提供电气特性的长期可靠性优异的结构。

如上述可充分减低电路电极间的连接电阻可能是由于，相互连接电路构件之际，在绝缘层和与其对向的电路电极之间，或在対向的绝缘层间虽然夹有导电粒子，但可使导电粒子适度地扁平化，使对向的电路电极间的距离充分地变小。此外，对向的电路电极间的电气特性的长期可靠性优异可能是由于，通过电路连接材料的固化处理，使第一电路构件与第二电路构件牢固连接，从而充分减低第一电路电极与第二电路电极间的距离的经时变化。

此外，本发明是一种薄膜状电路连接材料，其特征在于，是将上述电路连接材料形成为薄膜状而成。

该薄膜状电路连接材料呈薄膜状，容易使用。因此，根据该薄膜状电路连接材料，在连接第一电路构件及第二电路构件之际，可容易地使之介在于它们之间，可容易地进行第一电路构件与第二电路构件的连接作业。

此外，本发明是一种电路构件的连接结构，其具备：第一电路构件，其是第一电路电极与第一绝缘层在第一电路基板的主面上邻接形成；第二电路构件，其是第二电路电极与第二绝缘层在第二电路基板的主面上邻接形成；以及电路连接构件，其设置于第一电路构件的主面与第二电路构件的主面之间、连接第一及第二电路构件彼此；在第一及第二电路构件的至少一方，绝缘层的至少一部分是以电路基板的主面为基准、厚于电路电极而形成；其特征在于，电路连接构件包含绝缘性物质、以及导电粒子，该导电粒子的平均粒径大于等于 $1\mu\text{m}$ 小于 $10\mu\text{m}$ 且硬度为 $1.961\sim 6.865\text{ GPa}$ ；电路连接构件在 40°C 的贮存弹性模量为 $0.5\sim 3\text{ GPa}$ 且 25°C 至 100°C 的平均热膨胀系数为 $30\sim 200\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ；第一电路电极与第二电路电极经由导电粒子而电性连接。

根据该电路构件的连接结构，由于第一电路电极与第二电路电极经由导电粒子电性连接，可充分减低第一及第二电极间的连接电阻。此外，电气特性的长期可靠性优异。

此外，本发明是一种电路构件的连接结构的制造方法，该电路构件的连接结构具备：该电路构件的连接结构具备：第一电路构件，其是第一电路电极与前述第一绝缘层在第一电路基板的主面上邻接形成；第二电路构件，其

是第二电路电极与第二绝缘层在第二电路基板的主面上邻接形成；以及电路连接构件，其设置于前述第一电路构件的主面与前述第二电路构件的主面之间、将前述第一及第二电路构件彼此连接；在前述第一及第二电路构件的至少一方，前述绝缘层的至少一部分是以前述电路基板的主面作为基准、厚于前述电路电极而形成；其特征在于，使上述薄膜状电路连接材料介在于前述第一电路基板的主面与前述第二电路基板的主面之间；通过经由前述第一及第二电路构件加热及加压前述电路连接材料而进行固化处理，连接前述第一电路构件与前述第二电路构件，使前述第一电路电极与前述第二电路电极经由前述导电粒子而电性连接。

根据该电路构件的连接结构的制造方法，使上述电路连接材料介在于第一电路构件与第二电路构件之间，通过经由第一及第二电路构件加热及加压而对电路连接材料进行固化处理，可充分减低对向的电路电极间的连接电阻，且可得到电气特性的长期可靠性优异的电路构件的连接结构。

可得到可充分减低对向的电路电极间的连接电阻的电路构件的连接结构的原因，认为可能是由于，相互连接电路构件的时候，在绝缘层和与其对向的电路电极之间，或在対向的绝缘层间即使夹有导电粒子，由于导电粒子被适度地扁平化，可使对向的电路电极间的距离充分地变小。此外，认为可得到可充分减低对向的电路电极间的连接电阻的电路构件连接结构的原因可能在于，通过电路材料的固化处理，使第一电路构件与第二连接构件牢固地连接，可充分减低第一电路电极与第二电路电极的间距的经时变化。

附图说明

图 1 表示关于本发明的电路构件的连接结构的一种实施方式的概略剖面图。

图 2 是图 1 的部分放大剖面图。

图 3(a)(b)是表示图 1 的导电粒子的种种形态的剖面图。

图 4 是表示关于本发明的薄膜状电路连接材料的一种实施方式的剖面图。

图 5 是关于本发明的电路构件的连接结构的制造方法的一个工序的示意图。

图 6 是表示关于本发明的电路构件的连接结构的其它实施方式的剖面图。

图 7 是先前的电路构件的连接结构的一例的剖面图。

其中，

10 电路连接构件， 11 绝缘性物质， 12 导电粒子， 12a 核体， 12b 金属层， 12c 最外层， 30 第一电路构件， 31 电路基板（第一电路基板）， 31a 主面， 32 电路电极（第一电路电极）， 33 绝缘层（第一绝缘层）， 33a 绝缘层 33 的边缘部， 40 第二电路构件， 41 电路基板（第二电路基板）， 41a 主面， 42 电路电极（第二电路电极）， 43 绝缘层（第二绝缘层）， 43a 绝缘层 43 的边缘部， 50 薄膜状电路连接材料， 51 粘接剂组合物， 100 电路构件的连接结构， 131 第一电路构件， 132 电路基板， 132a 电路基板 132 的一面， 133 电路电极， 134 绝缘层， 141 第二电路构件， 142 电路基板， 142a 电路基板 142 的一面， 143 电路电极， 144 绝缘层， 150 电路连接构件， 151 绝缘性物质， 152 导电粒子， 200 电路构件的连接结构， 300 电路构件的连接结构， D1 距离， D2 厚度差， D3 厚度差
具体实施方式

以下，参照附图说明本发明的适宜的实施方式。此外，同一要素使用相同符号，省略重复说明。

[电路构件的连接结构的实施方式]

首先，说明关于本发明的电路构件的连接结构。

图 1 是表示关于本发明的电路构件的连接结构的第一种实施方式的概略剖面图，图 2 是图 1 的部分放大剖面图。如图 1 及图 2 所示，本实施方式的电路构件的连接结构 200 具备：相互对向的第一电路构件 30 及第二电路构件 40，在第一电路构件 30 与第二电路构件 40 之间，设置有连接它们的电路连接构件 10。

第一电路构件 30 具备：电路基板(第一电路基板)31，形成于电路基板 31 的主面 31a 上的电路电极(第一电路电极)32，以及形成于电路基板 31 的主面 31a 上的绝缘层(第一绝缘层)33。电路电极 32 与绝缘层 33，在电路基板 31 上相互邻接形成。此处，绝缘层 33 的两边缘部 33a 形成为呈跨上电路电极 32

的边缘的状态。即,绝缘层 33 的两边缘部 33a,以电路基板 31 的主面 31a 作为基准、厚于电路电极 32 的中央部而形成。此外,此时绝缘层 33 的边缘部 33a 的厚度是指,由电路基板 31 的主面 31a 至绝缘层 33 的边缘部 33a 的表面的距离。

另一方面,第二电路构件 40 具备:电路基板 41,形成于电路基板 41 的主面 41a 上的电路电极(第二电路电极)42,以及形成于电路基板 41 的主面 41a 上的绝缘层(第二绝缘层)43。此外,绝缘层 43 的两边缘部 43a 跨上电路电极 42 的边缘,并以电路基板 41 的主面 41a 作为基准、厚于电路电极 42 而形成,就上述方面来说,与第一电路构件 30 的情形相同。

然后,在第一电路构件 30 与第二电路构件 40 对向的状态下,绝缘层 33 的边缘部 33a 与绝缘层 43 的边缘部 43a 之间的间隔,比电路电极 32 与电路电极 42 之间的间隔窄。

此外,对于电路连接构件 10,构成其的材料在 40℃的贮存弹性模量为 0.5~3GPa, 25℃至 100℃的平均热膨胀系数为 30~200ppm/℃。电路连接构件 10 含有:绝缘性物质 11 和导电粒子 12,导电粒子 12 的平均粒径大于等于 1 μ m 小于 10 μ m 且硬度为 1.961~6.865 GPa。

在该电路构件的连接结构 200 中,电路电极 32、42 经由导电粒子 12 电性连接。即,导电粒子 12 与电路电极 32、42 双方都直接接触。此外,绝缘层 33 的边缘部 33a 与绝缘层 43 的边缘部 43a 之间夹有导电粒子 12 的情况下,导电粒子 12 呈扁平状态,以不妨碍电路电极 32、42 之间的电性连接。

在该电路构件的连接结构 200 中,如上所述,对向的电路电极 32 与电路电极 42 经由导电粒子 12 电性连接。因此,可充分减低电路电极 32、42 之间的连接电阻。因此,可使电路电极 32、42 之间的电流流动圆滑,可充分地发挥电路所拥有的功能。此外,通过使电路连接构件 10 以如上所述而构成,则可通过缓和电路构件 30 或 40 与电路连接构件 10 的界面的应力,而实现高的粘接强度,且可长时间持续该状态。即,可充分防止电路电极 32、42 之间的距离的经时变化,充分提高电路电极 32、42 之间的电气特性的长期可靠性。

此处,详细说明通过使电路连接构件 10 包含具有上述范围内的硬度的导电粒子 12,可充分减低电路电极 32、42 间的连接电阻的理由。

首先, 由于电路连接构件 10 中含有绝缘性物质 11, 为充分减低电路电极 32、42 间的连接电阻, 需要导电粒子 12 接触电路电极 32、42 双方, 为使导电粒子 12 与电路电极 32、42 双方都接触, 未扁平化的导电粒子 12 的粒径 A、与绝缘层 43 的边缘部 43a 对向的绝缘层 33 的边缘部 33a 之间的距离 D1、以及电路电极 32 的厚度与绝缘层 33 的边缘部 33a 的厚度差 D3、电路电极 42 的厚度与绝缘层 43 的边缘部 43a 的厚度差 D2 需要满足下式(1)的条件。

$$D1+D2+D3 \leq A \quad (1)$$

即, 与绝缘层 33 的边缘部 33a 对向的绝缘层 43 的边缘部 43a 之间的距离 D1, 需要满足下式(2)的条件。

$$D1 \leq A-D2-D3 \quad (2)$$

此处, 假设导电粒子具有超过 6.865GPa 程度的极高的硬度, 则例如在电路构件 30 的绝缘层 33 的边缘部 33a 和电路构件 40 的绝缘层 43 的边缘部 43a 之间夹有导电粒子的情况下, 导电粒子无法扁平化, 绝缘层 33 的边缘部 33a 与电路构件 40 的绝缘层 43 的边缘部 43a 之间的距离 D1 无法充分变小。其结果是, D1 无法满足上述式(2)。即, 电路电极 32、42 之间的距离(D1+D2+D3)大于导电粒子 12 的粒径 A。因此, 电路电极 32、42 之间的导电粒子无法与电路电极 32、42 双方都接触, 电路电极 32、42 间的连接电阻将变大。

对此, 若导电粒子 12 具有 1.961~6.865GPa 的硬度, 则导电粒子 12 例如夹于绝缘层 33 的边缘部 33a 与电路构件 40 的绝缘层 43 的边缘部 43a 之间的情况下, 会被扁平化。因此, 上述 D1 就满足上述式(2)的条件, 导电粒子 12 与电路电极 32、42 双方都接触, 可充分地减低电路电极 32、42 之间的连接电阻。

此外, 在构成上述电路连接构件 10 的材料固化后在 40℃的贮存弹性模量不足 0.5Gpa 的情况下, 粘接强度不足, 而当超过 3 Gpa 时, 则因内部应力而增大连接部的连接电阻, 或粘接剂剥离。此外, 上述平均热膨胀系数不足 30ppm/℃的情况下, 则粘接强度不足, 而当超过 200ppm/℃时, 则因内部应力而增大连接部的连接电阻, 或粘接剂剥离。

此外, 在导电粒子 12 的硬度超过 6.865Gpa 的情况下, 由于导电粒子 12 无法充分扁平化, 导电粒子 12 与电路电极 32、42 的接触面积减小, 连接电

阻上升,无法充分确保对向的电路电极 32、42 间的电性连接。另一方面,在导电粒子 12 的硬度不足 1.961Gpa 的情况下,由于导电粒子 12 无法追随电路电极 32、42 在高温高湿时的间隔的变化,因而无法充分减低电路电极 32、42 间的连接电阻。

再者,导电粒子 12 的硬度,在导电粒子 12 经过电镀的情况下,可使用微小压缩试验机(株式会社岛津制作所制)将电镀后的导电粒子的直径变形 10%,由此时的施重 P(MPa, Kgf),导电粒子的半径 r(mm)及压缩时的位移 Δ (mm),通过下式(3)求得。

$$\text{导电粒子硬度} = (3/\sqrt{2}) \times P \times \Delta^{(-3/2)} \times r^{(-1/2)} \quad (3)$$

此外,在导电粒子 12 的平均粒径不足 1 μ m 的情况下,导电粒子过小而无法接触电路电极双方,无法充分确保电性连接,在大于等于 10 μ m 的情况下,则难以适用于具有高密度电路的电路构件。

接着,详细说明导电粒子 12 的构成。在图 3 中,(a)及(b)是表示导电粒子 12 的种种形态的剖面图。如图 3(a)所示,导电粒子 12 由有机高分子所成的核体 12a,和形成于该核体 12a 上的金属层 12b 构成。就这样的形态的导电粒子 12 来说,导电粒子 12 的硬度系大致由核体 12a 的硬度所支配。因此,核体 12a 的硬度依赖于作为的材料的有机高分子的结构、交联点间的距离、交联度等。因此,为使导电粒子 12 的硬度位于上述范围,可以适当选择后述的有机高分子的材料、结构等要素。

作为构成核体 12a 的有机高分子,可以举出丙烯酸树脂、苯乙烯树脂、苯并鸟粪胺树脂、硅树脂、聚丁二烯树脂等。此外,上述有机高分子也可以为具有,基于构成上述树脂的单体的重复单元之中的至少 2 种以上任意组合而成的结构的共聚物,优选从苯并鸟粪胺、丙烯酸酯、二烯丙基对苯二甲酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二乙烯基苯及苯乙烯所成的群中选择至少两种或两种以上共聚合而得的共聚物,更优选组合季戊四醇四丙烯酸酯、二乙烯基苯及苯乙烯所得的共聚物。

其中,苯并鸟粪胺等,由于在分子中具有刚直的结构其交联点间的距离也短,因而在共聚物中这种分子的含有率越高,可得到越硬的导电粒子 12。此外也可通过使有机高分子的交联度增高,得到硬的导电粒子 12。另一方面,

就丙烯酸酯、二烯丙基对苯二甲酸酯等来说, 由于交联点间的距离变长, 因而共聚物中使这种分子的含有率越高, 可得到越柔软的导电粒子 12。此外也可通过使有机高分子的交联度降低, 得到柔软的导电粒子 12。

因此, 通过适宜选择构成核体 12a 的有机高分子, 其交联点间的距离、交联度, 可得具有上述范围的硬度的导电粒子 12。

形成于核体 12a 上的金属层 12b 由, 例如铜、镍、镍合金、银或银合金构成, 金属层 12b, 可采用无电解电镀法对核体 12a 电镀这些金属而形成。此处, 镍合金, 根据电镀浴中调配的添加剂而有种种, 常知的有镍-磷、镍-硼等合金。此外, 对其他合金也有同样者。金属层 12b 的厚度(电镀厚度), 优选 50nm~170nm, 更优选 50nm~150nm。若厚度不足 50nm, 则有产生电镀缺损(剥离)等使得连接电阻增大的倾向, 若超过 170nm, 则在导电粒子 12 间产生凝结, 有在邻接的电路电极间产生短路的倾向。

此外, 导电粒子 12, 如图 3(b)所示也可在金属层 12b 上进一步具备最外层 12c。最外层 12c 由金或钯构成, 可在金属层 12b 上通过取代电镀而形成。通过设置该最外层 12c, 在电路电极 32、42 间, 可达到进一步良好的连接电阻。即, 可将连接电阻充分减低。最外层 12c 的厚度优选 15~70nm。当厚度不足 15nm 时, 有因电镀的缺损而难以得到充分效果的倾向。另一方面, 当厚度超过 70nm 时, 虽可达到良好的连接电阻, 但由于所使用的电镀液量相乘地增加, 因而有使制造成本变得非常高的倾向。此外, 在设置最外层 12c 的情况下, 金属层 12b 的膜厚优选 70~170nm。若膜厚不足 70nm, 则有产生电镀缺损(剥离)等使得连接电阻变大的倾向, 若超过 170nm, 则在导电粒子 12 间产生凝结, 有在邻接的电路电极间产生短路的倾向。

此外, 就上述电路构件的连接结构 200 来说, 在上述第一电路构件 30 中, 绝缘层 33 的边缘部 33a 的厚度与电路电极 32 的中央部的厚度差 D3 为 50~600 nm, 在第二电路构件 40 中, 绝缘层 43 的边缘部 43a 的厚度与电路电极 42 的厚度差 D2 为 50~600 nm 的情况下, 对向的电路电极 32、42 间的连接电阻的减低效果将特别显著。

绝缘层 33、43, 只要以绝缘材料构成就无特别限制, 但通常由有机绝缘性物质、二氧化硅或氮化硅构成。此外, 电路电极 32、42, 通常其整体由金、

银、锡、铂族金属或 ITO(铟-锡氧化物)构成,但电路电极 32、42,也可仅将其表面由上述物质构成。此外,电路基板 31、41 的材料并无特别限制,但通常是有机绝缘性物质、玻璃或硅。

上述电路构件的连接结构 200,第一及第二电路构件 30、40 各自的电路电极 32、42 的面积小于等于 $15000\mu\text{m}^2$ 的情况下,仍可取得良好的连接电阻。此外,对向的电路电极 32、42 间的平均导电粒子数大于等于 3 个的情况下,可取得更好的连接电阻。此处,所谓平均导电粒子数是指一个电路电极的导电粒子数的平均值。此时,可充分地减低对向的电路电极 32、42 间的连接电阻。此外,平均导电粒子数大于等于 6 个的情况下,可取得更好的连接电阻。原因在于,对向的电路电极 32、42 间的连接电阻变得足够低。此外,电路电极 32、42 间的平均导电粒子数小于等于 2 个的情况下,则连接电阻过高,有电子电路无法正常运作的担心。

此外,就上述电路构件的连接结构 200 来说,电路连接构件 10 的玻璃转化温度优选 $60\sim 200^\circ\text{C}$ 。玻璃转化温度不足 60°C 的情况下,有在高温下粘接强度降低、连接电阻上升的倾向,当超过 200°C 时,有在电路连接构件 10 产生龟裂,和第一或第二电路构件 30、40 的界面应力变大、粘接强度降低的倾向。

作为第一电路构件 30 及第二电路构件 40 的具体例,可以举出半导体芯片、电阻体芯片、电容芯片等芯片产品,印刷基板等。在这些电路构件中,通常设置有多个(根据情况也可单数)电路电极(电路端子)。此外,作为连接结构的形态,也有 IC 芯片与芯片搭载基板的连接结构,电气电路相互之间的连接结构的形态。特别是,当电路构件为 IC 芯片时,连接结构的制造工序中,由于即使不形成凸出,也可充分确保电路电极间的电性连接,因此,在连接结构的制造工序中可省略凸出形成工序,可大大地减低制造成本及制造时间。

[电路构件的连接结构的制造方法]

接着,说明上述电路构件的连接结构 200 的制造方法。

首先,准备上述第一电路构件 30 与第二电路构件 40。

另外,准备形成为薄膜状的电路连接材料(以下,称为薄膜状电路连接材料)50(参照图 4)。作为薄膜状电路连接材料 50,使用包含:粘接剂组合物 51,该粘接剂组合物是在对第一电路构件 30 及第二电路构件 40 进行固化处理时

发生固化；和上述导电粒子 12；且通过固化处理，在 40℃ 的贮存弹性模量成为 0.5~3GPa，25℃ 至 100℃ 的平均热膨胀系数为 30~200ppm/℃ 的材料。薄膜状电路连接材料 50 的厚度，优选 10~50μm。后面将具体讲述薄膜状电路连接材料 50 的细节。

接着，在第一电路构件 30 上，搭载薄膜状电路连接材料 50。接着，将第二电路构件 40，搭载于薄膜状电路连接材料 50 上。由此，可在第一电路构件 30 与第二电路构件 40 之间介在薄膜状电路连接材料 50。此时，薄膜状电路连接材料 50 呈薄膜状，容易操作。因此，根据该薄膜状电路连接材料 50，可在连接第一电路构件 30 与第二电路构件 40 时，使之容易地介在于它们之间，容易地进行第一电路构件 30 与第二电路构件 40 的连接作业。

接下来，经由第一电路构件 30 与第二电路构件 40，一边加热薄膜状电路连接材料 50，一边沿图 5 箭头 A 及 B 方向加热加压，施以固化处理(参照图 5)，在第一电路构件 30 与第二电路构件 40 之间形成电路连接构件 10(参照图 1)。此时，通过固化处理，使电路连接构件 10 在 40℃ 之、的贮存弹性模量为 0.5~3GPa，且 25℃ 至 100℃ 的平均热膨胀系数为 30~200ppm/℃。再者，固化处理，可通过一般的方法进行，其方法可根据粘接剂组合物适宜选择。

如此，使薄膜状电路连接材料 50 介在于第一电路构件 30 与第二电路构件 40 之间，经由第一或第二电路构件 30、40，一边加热薄膜状电路连接材料 50，一边加压进行固化处理，则薄膜状电路连接材料 50 中的导电粒子 12，即使夹于对向的绝缘层 43 的边缘部 43a 与绝缘层 33 的边缘部 33a 之间，也可被扁平化，因而，可充分地使电路电极 32 与电路电极 42 之间的距离减小。

另一方面，由于可对薄膜状电路连接材料 50 进行加热，因而，在电路电极 32 与电路电极 42 之间的距离充分小的状态下，粘接剂组合物 51 发生固化，对第一电路构件 30 或第二电路构件 40 的粘接强度增大。如此，第一电路构件 30 与第二电路构件 40 经由电路连接构件 10 连接。因此，可使导电粒子 12，与对向的电路电极 32、42 双方都接触。即，电路电极 32 与电路电极 42 电性连接。因此，在所得的电路构件的连接结构 200 中，可充分地减小对向的电路电极 32、42 间的连接电阻。

此外，通过使电路连接构件 10 在 40℃ 的贮存弹性模量为 0.5~3GPa，25℃

至 100℃的平均热膨胀系数为 30~200 ppm/℃，即使在高温高湿环境下，仍可使因电路连接构件 10 的膨胀，而充分减小电路电极 32 与电路电极 42 间的距离的经时变化。即，即使在高温高湿环境下，可充分减低对向的电路电极 32、42 间的连接电阻，具有优异的电气特性的长期可靠性。

再者，在上述实施方式中，使用薄膜状电路连接材料 50 制造电路构件的连接结构，但也可取代薄膜状电路连接材料 50，使用后述的电路连接材料。在这种情况下，可将电路连接材料溶于溶剂，再将该溶液涂布于第一电路构件 30 或第二电路构件 40 的任意方并使之干燥，从而使之介在于第一及第二电路构件 30、40 间。

[电路连接材料]

接着，详细说明上述薄膜状电路连接材料 50 的构成。

薄膜状电路连接材料 50 是将电路连接材料成形为薄膜状而得，电路连接材料含有：上述导电粒子 12 和粘接剂组合物 51，由通过固化处理而成为在 40℃的贮存弹性模量为 0.5~3GPa(0.7~2GPa 更佳)，且 25℃至 100℃的平均热膨胀系数为 30~200ppm/℃的材料构成。

若使用固化处理后在 40℃的贮存弹性模量不足 0.5Gpa 的电路连接材料，则粘接强度不足，另一方面，若使用固化处理后在 40℃的贮存弹性模量超过 3Gpa 的电路连接材料，则因内部应力而增大连接部的连接电阻，或发生粘接剂剥离。此外，若使用固化处理后上述平均热膨胀系数不足 30ppm/℃的电路连接材料，则粘接强度不充分，另一方面，若使用固化处理后上述平均热膨胀系数超过 200ppm/℃的电路连接材料，则会因内部应力而增大连接部的连接电阻，或粘接剂剥离。

此外，电路连接材料，优选玻璃转化温度为 60~200℃者，更优选为 60~1800℃者。若使用固化处理后玻璃转化温度不足 60℃的电路连接材料，则在电路构件的连接结构 200 中，有产生高温下的粘接强度降低，连接电阻上升的倾向；若使用固化处理后玻璃转化温度超过 200℃的电路连接材料，则由于以高温且长时间固化，电路连接构件 10 中的内部应力增大，产生龟裂。此外，由于和电路构件 30 或 40 的界面应力变大，有因电路连接构件 10 而粘接强度降低的倾向。

电路连接材料中所包含的粘接剂组合物具有粘接性，通过对第一及第二电路构件 30、40 进行固化处理而固化。此外，粘接剂组合物只要是，固化处理后在 40℃ 的贮存弹性模量为 0.5~3GPa(以 0.7~2GPa 更佳)，且 25℃ 至 100℃ 的平均热膨胀系数为 30~200ppm/℃ 者，任何物质都可以，但作为这样的粘接剂组合物，优选含有环氧树脂与环氧树脂的潜在性固化剂的组合物。

作为上述环氧树脂，可举出双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、甲酚醛型环氧树脂、双酚 A 酚醛清漆型环氧树脂、双酚 F 酚醛清漆型环氧树脂、脂环式环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、乙内酰脲型环氧树脂、异氰酸酯型环氧树脂、脂肪族链状环氧树脂等。这些环氧树脂，可以被卤化，也可被加氢。此外，这些环氧树脂也可并用两种或两种以上。

上述环氧树脂的潜在性固化剂，只要是可使环氧树脂固化者即可，作为这样的潜在性固化剂，可举出阴离子聚合性触媒型固化剂、阳离子聚合性触媒型固化剂、加成聚合型固化剂等。这些可以单独或两种或两种以上混合使用。这些之中，从速固化性优异，不用考虑化学当量的方面看，优选阴离子或阳离子聚合性触媒型固化剂。

作为阴离子或阳离子聚合性触媒型固化剂，例如可以举出，叔胺类、咪唑类、酰肼类化合物、三氟化硼-胺配位化合物、鎓盐(铈盐、铵盐等)、胺酰亚胺、二氨基马来腈、蜜胺及其衍生物、多胺的盐、双氰胺等，也可使用这些的转化物。作为加成聚合型固化剂，可举出多胺类、多硫醇、多酚、酸酐等。

作为阴离子聚合性触媒型固化剂，在配合有叔胺类或咪唑类的情况下，环氧树脂可以通过 160℃~200℃ 左右的中温下加热数 10 秒~数小时左右进行固化。因此，由于活化期(活化寿命)较长而优选。

作为阳离子聚合性触媒型固化剂，优选通过能量线照射使环氧树脂固化的感光性鎓盐(主要使用芳香族重氮鎓盐、芳香族铈盐等)。此外，作为能量线照射以外通过加热活化使环氧树脂固化者，有脂肪族铈盐等。此种固化剂，由于具有速固化性这样的特征而优选。

使这些固化剂被覆聚氨酯类、聚脂类等高分子物质，或镍、铜等金属薄

膜及硅酸钙等无机物而微胶囊化，因能够延长活化期而优选。

此外，作为上述粘接剂组合物，优选使用含有自由基聚合性物质、和通过加热而产生游离自由基的固化剂的组合物。

上述自由基聚合性物质是具有通过自由基而聚合的官能团的物质，作为这些自由基聚合性物质，可举丙烯酸酯(含有对应的甲基丙烯酸酯。以下相同)化合物、马来酰亚胺化合物、柠康酰亚胺树脂、纳迪克酰亚胺树脂等。自由基聚合性物质可以单体或寡聚物状态的使用，此外，也可并用单体与寡聚物。

作为丙烯酸酯化合物的具体例，可举出甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、异丙基丙烯酸酯、异丁基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、2-羟基-1,3-二丙烯氧基丙烷、2,2-双(4-(丙烯氧基甲氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(丙烯氧基聚乙氧基)苯基)丙烷、二环戊烯基丙烯酸酯、三环癸烯基丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰酸酯、氨基丙烯酸酯等。这些可以单独或混合两种或两种以上使用。此外，根据需要也可使用对苯二酚、甲基醚对苯二酚类等聚合抑制剂。此外，由提高耐热特性的观点，丙烯酸酯化合物优选具有从二环戊烯基、三环癸烯基及三氮杂环所组成的群中选择的至少一种取代基。

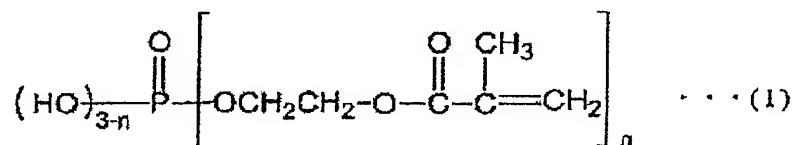
马来酰亚胺化合物是在分子中至少含有两个或两个以上马来酰亚胺基的化合物，作为这种马来酰亚胺化合物，例如可以举出；1-甲基-2,4-二马来酰亚胺苯、N,N'-m-亚苯基二马来酰亚胺、N,N'-p-亚苯基二马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二亚苯基二马来酰亚胺、N,N'-4,4'-(3,3'-二甲基二亚苯基)二马来酰亚胺、N,N'-4,4'-(3,3'-二甲基二苯基甲烷)二马来酰亚胺、N,N'-4,4'-(3,3'-二乙基二苯基甲烷)二马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯基甲烷二马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯丙烷二马来酰亚胺、N,N'-3,3'-二苯砜二马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯醚二马来酰亚胺、2,2-二(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、2,2-二(3-s-丁基-4,8-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、1,1-二(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基)癸烷、4,4'-环亚己基-二(1-(4-马来酰亚胺苯氧基)-2-环己基苯、2,2-二(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基)六氟丙烷等，这些可以单独或混合两种或两种以上使用。

上述柠康酰亚胺树脂是使分子中含有至少一个柠康酰亚胺基的柠康酰亚胺化合物聚合而成的。作为柠康酰亚胺化合物，例如可举出，苯柠康酰亚胺、

1-甲基-2,4-二柠康酰亚胺苯、N,N'-m-亚苯基二柠康酰亚胺、N,N'-p-亚苯基二柠康酰亚胺、N,N'-4,4-二亚苯基二柠康酰亚胺、N,N'-4,4-(3,3-二甲基二亚苯基)二柠康酰亚胺、N,N'-4,4-(3,3-二甲基二苯甲烷)二柠康酰亚胺、N,N'-4,4-(3,3-二乙基二苯甲烷)二柠康酰亚胺、N,N'-4,4-二苯甲烷二柠康酰亚胺、N,N'-4,4-二苯丙烷二柠康酰亚胺、N,N'-4,4-二苯醚二柠康酰亚胺、N,N'-4,4-二苯砜二柠康酰亚胺、2,2-二(4-(4-柠康酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、2,2-二(3-s-丁基-3,4-(4-柠康酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、1,1-二(4-(4-柠康酰亚胺苯氧基)苯基)癸烷、4,4'-环亚己基-二(1-(4-柠康酰亚胺苯氧基)苯氧基)-2-环己基苯、2,2-二(4-(4-柠康酰亚胺苯氧基)苯基)六氟丙烷等, 这些可以单独或混合两种或两种以上使用。

上述纳迪克酰亚胺树脂系是使分子中具有至少一个纳迪克酰亚胺基的纳迪克酰亚胺化合物聚合而成的。作为纳迪克酰亚胺化合物, 例如可举出, 苯纳迪克酰亚胺、1-甲基-2,4-二纳迪克酰亚胺苯、N,N'-m-亚苯基二纳迪克酰亚胺、N,N'-p-亚苯基二纳迪克酰亚胺、N,N'-4,4-二亚苯基二纳迪克酰亚胺、N,N'-4,4-(3,3-二甲基二亚苯基)二纳迪克酰亚胺、N,N'-4,4-(3,3-二甲基二苯甲烷)二纳迪克酰亚胺、N,N'-4,4-(3,3-二乙基二苯甲烷)二纳迪克酰亚胺、N,N'-4,4-二苯甲烷二纳迪克酰亚胺、N,N'-4,4-二苯丙烷二纳迪克酰亚胺、N,N'-4,4-二苯醚二纳迪克酰亚胺、N,N'-4,4-二苯砜二纳迪克酰亚胺、2,2-二(4-(4-纳迪克酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、2,2-二(3-s-丁基-3,4-(4-纳迪克酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、1,1-二(4-(4-纳迪克酰亚胺苯氧基)苯基)癸烷、4,4'-环亚己基-二(1-(4-纳迪克酰亚胺苯氧基)苯氧基)-2-环己基苯、2,2-二(4-(4-纳迪克酰亚胺苯氧基)苯基)六氟丙烷等, 这些可以单独或混合两种或两种以上使用。

如果上述自由基聚合物质并用以下述化学式(I)所示具有磷酸酯结构的自由基聚合性物质则, 则可提升对电路电极(构成材料为金属等无机物等)表面的粘接强度, 因而优选。



(上述式中, n 为表示 1~3 的整数)

具有磷酸酯结构的自由基聚合性物质是通过使磷酸酐与 2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯反应而得。作为具有磷酸酯结构的自由基聚合性物质,具体地有,单(2-甲基丙烯酰氧乙基)酸磷酸酯、二(2-甲基丙烯酰氧乙基)酸磷酸酯等,这些可以单独或混合两种或两种以上使用。

上述化学式(I)所示具有磷酸酯结构的自由基聚合性物质的配合量,相对于自由基聚合性物质与依需配合的薄膜形成材的总和 100 重量份,优选为 0.01~50 重量份;更优选为 0.5~5 重量份。

上述自由基聚合性物质,可与烯丙基丙烯酸酯并用。在此情况下,烯丙基丙烯酸酯的配合量,相对于自由基聚合性物质与依需配合的薄膜形成材的总和 100 重量份,优选为 0.1~10 重量份,更优选为 0.5~5 重量份。

通过加热产生游离自由基的固化剂是通过加热而分解产生游离自由基的固化剂,作为这种固化剂,可举出过氧化物、偶氮类化合物等。这种固化剂可以根据目的连接温度,连接时间、活化期等适宜选定。在这些之中,由于可提高反应性,活化期,优选半衰期 10 小时的温度大于等于 40℃,并且,半衰期 1 分钟的温度小于等于 180℃的有机过氧化物,更优选半衰期 10 小时的温度大于等于 60℃,并且,半衰期 1 分钟的温度小于等于 170℃的有机过氧化物。

上述固化剂的配合量,在连接时间定为小于等于 25 秒的情况下,为得到充分的反应率,相对于自由基聚合性物质与依需配合的薄膜形成材的总和 100 重量份,优选为 2~10 重量份,更优选为 4~8 重量份。另外,未限定连接时间的情况下的固化剂的配合量,相对于自由基聚合性物质与依需配合的薄膜形成材的总和 100 重量份,优选为 0.05~20 重量份,更优选为 0.1~10 重量份。

更具体地,作为通过加热而产生游离自由基的固化剂,可举出二酰基过氧化物、过氧碳酸酯、过氧酯、过氧缩酮、二烷基过氧化物、氢过氧化物、过氧硅烷等。此外,从抑制电路电极 32、42 的腐蚀的观点,固化剂优选含于固化剂中的氯离子或有机酸浓度小于等于 5000ppm,进一步,更优选加热分解后产生的有机酸少者。这种固化剂,具体地,可从过氧酯、二烷基过氧化物、氢过氧化物、过氧硅烷中选定,更优选从可得到高反应性的过氧酯中选定。上述固化剂可适宜混合使用。

作为过氧酯,可举出枯基过氧新癸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧新癸酯、1-环己基-1-甲基乙基过氧新癸酯、叔己基过氧新癸酯、叔丁基过氧特戊酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧-2-乙基己酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷、1-环己基-1-甲基乙基过氧-2-乙基己酸酯、叔己基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧异丁酸酯、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、叔己基过氧异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧-3,5,5-三甲基己酯、叔丁基过氧月桂酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(m-甲苯酰过氧)己烷、叔丁基过氧异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己基单碳酸酯、叔己基过氧苯甲酸酯、叔丁基过氧乙酸酯等。

作为二烷基过氧化物,可举出 α,α' -二(叔丁基过氧)二异丙苯、二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、叔丁基枯基过氧化物等。

作为氢过氧化物,可举氢过氧化二异丙苯、氢过氧化枯烯等。

作为二酰基过氧化物,可举出异丁基过氧化物、2,4-二氯甲苯酰过氧化物、3,5,5-三甲基己酰过氧化物、辛酰过氧化物、月桂酰过氧化物、硬酯酰过氧化物、琥珀酰过氧化物、苯甲酰过氧甲苯、苯甲酰过氧化物等。

作为过氧碳酸酯,可举出二正丙基过氧二碳酸酯、二异丙基过氧二碳酸酯、二(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯、二-2-乙氧基甲氧基过氧二碳酸酯、二(2-乙基己基过氧)二碳酸酯、二甲氧基丁基过氧二碳酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基过氧)二碳酸酯等。

作为过氧缩酮,可举出 1,1-二(叔己基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔己基过氧)环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)环十二烷、2,2-二(叔丁基过氧)癸烷等。

作为过氧硅烷,可举出叔丁基三甲基过氧硅烷、二(叔丁基)二甲基过氧硅烷、叔丁基三乙基过氧硅烷、二(叔丁基)二乙基过氧硅烷、三(叔丁基)乙基过氧硅烷、叔丁基三烯丙基过氧硅烷、二(叔丁基)二烯丙基过氧硅烷、三(叔丁基)烯丙基过氧硅烷等。

这些固化剂可单独或混合两种或两种以上使用,也可混合分解促进剂、抑制剂等使用。此外,将这些固化剂用聚氨酯类、聚酯类高分子物质披覆而微胶囊化,可延长活化期,因而优选。

在本实施方式的电路连接材料中, 根据需要, 可添加薄膜形成材。所谓薄膜形成材是指, 在将液状物固形化、使构成组合物成薄膜形状的情况下, 该薄膜的使用变得容易, 获得不容易断裂、破碎、粘着之类的机械特性等的物质, 通常状态下(常压状态)可当作薄膜使用。作为薄膜形成材, 可举出苯氧树脂、聚乙烯甲醛树脂、聚苯乙烯树脂、聚乙烯缩丁醛树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、二甲苯树脂、聚氨酯树脂等。在这些之中, 从粘接性、相溶性、耐热性、机械强度优异方面考虑, 优选苯氧树脂。

苯氧树脂是, 通过使双官能团酚类与表卤醇反应直至为高分子量, 或者使双官能团环氧树脂与双官能团酚类加成聚合而得到的树脂。苯氧树脂, 例如在碱金属氢氧化物等催化剂存在下, 使双官能团苯酚类 1 摩尔与表卤醇 0.985~1.015 摩尔, 在非反应性溶剂中 40~120℃ 的温度下反应而得。此外, 作为苯氧树脂, 从树脂的机械特性、热特性方面看, 尤其优选, 双官能团环氧树脂与双官能团酚类的配合当量比为: 环氧基/酚羟基=1/0.9~1/1.1, 在碱金属化合物、有机磷类化合物、环胺类化合物等催化剂存在下, 在沸点大于等于 120℃ 的酰胺类、醚类、酮类、内酯类、醇类等有机溶剂中, 反应固态成分小于等于 50 重量份的条件下, 加热为 50~200℃ 加成聚合反应而得。

作为上述双官能团环氧树脂, 可举出双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 AD 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、二苯基二缩水甘油醚、甲基取代二苯基二缩水甘油醚等。上述双官能团酚类具有两个酚羟基, 作为这种双官能团酚类, 例如可举出对苯二酚类、双酚 A、双酚 F、双酚 AD、双酚 S、双酚茆、甲基取代双酚茆、二羟基二苯、甲基取代二羟基二苯等双酚类等。苯氧树脂可由自由基聚合性官能团、环氧基、其它反应性化合物改性而得。苯氧树脂可单独使用, 也可混合两种或两种以上使用。

本实施方式的电路连接材料, 也可进一步含有以从丙烯酸、丙烯酸酯及丙烯腈所组成的群中选择的至少一种为单体成分的聚合物或共聚物。此处, 从应力缓和优异方面考虑, 优选并用含有缩水甘油醚基的缩水甘油基丙烯酸酯或缩水甘油基甲基丙烯酸酯共聚物类丙烯酸橡胶。这些丙烯酸橡胶的分子量(重量平均分子量), 从提高粘接剂的凝集力方面看, 优选大于等于 20 万。

本实施方式的电路连接材料也可进一步含有, 橡胶微粒子、填充剂、软

化剂、促进剂、老化防止剂、着色剂、阻燃剂、触变剂、耦合剂、酚醛树脂、蜜胺树脂、异氰酸酯类等。

橡胶微粒子只要是，粒子的平均粒径小于等于配合的导电粒子 12 的平均粒径的 2 倍，且在室温(25℃)的弹性模量小于等于导电粒子 12 及粘接剂组合物在室温的弹性模量的 1/2 的微粒即可，特别是，橡胶微粒子的材质是聚硅氧烷、丙烯乳剂、SBR、NBR、聚丁二烯橡胶的微粒子，适于单独或混合两种或两种以上使用。三维交联的这些橡胶微粒子，耐溶剂性优异、容易分散于粘接剂组合物中。

当电路连接材料含有填充剂时，由于可提升连接可靠性等，因而优选。只要填充剂的最大径小于导电粒子 12 的粒径即可使用。填充剂的配合量，相对于粘接剂组合物 100 体积份，优选为 5~60 体积份。若配合量超过 60 体积份，则连接可靠性提升效果有饱和的倾向，另一方面，若不足 5 体积份，则有填充剂的添加效果不足的倾向。

作为上述耦合剂、含有乙烯基、丙烯基、环氧基或异氰酸酯基的化合物，因可提升粘接性而优选。

在上述电路连接材料中，导电粒子 12，相对于上述粘接剂组合物 100 体积份，优选添加 0.1~30 体积份，其添加量根据用途区分使用。再者，为防止因过剩的导电粒子 12 所致邻接电路电极的短路等，更优选添加 0.1~10 体积份。

再者，薄膜状电路连接材料 50，可通过使用涂布装置(未图示)将上述电路连接材料涂布在支持体(PET(聚乙烯对苯二甲酸酯)薄膜等)上，并在规定时间内热风干燥而制作。

本发明并不限于前述实施方式。例如在上述实施方式中，对于第一电路构件及第二电路构件的任意方，以电路基板的主面作为基准，绝缘层的边缘部厚于电路电极而形成，但如图 6 所示，例如仅在第二电路构件 40 中，使绝缘层 43 的边缘部 43a 厚于电路电极 42 而形成即可。在第一电路构件 30 中，即使没有形成绝缘层也无所谓。

[实施例]

以下，将本发明的内容，使用实施例更具体地说明，但本发明并不限定

于这些实施例。

(导电粒子的制作)

改变季戊四醇四丙烯酸酯、二乙烯基苯及苯乙烯单体的混合比，作为聚合起始剂使用苯酰过氧化物悬浊聚合，将所得的聚合物分级，得到表 1 及表 2 所示具有平均粒径及硬度的导电粒子的核体。

将得到的各核体无电解镀 Ni 或无电解镀 Ag。根据电镀处理时的电镀液的装入量、处理温度及时间改变电镀厚度，得到目的导电粒子 No. 1, 3, 5~7, 10~12。此外，通过对经过镀 Ni 后的导电粒子进一步进行取代电镀 Au，得到目的导电粒子 No. 2, 4, 8, 9, 13, 14。此外，通过对经过镀 Ni 后的导电粒子进一步进行取代镀 Pd，得到目的导电粒子 No. 15~17。所得导电粒子的电镀厚度也一并示于表 1 及表 2。再者，在表 1 及表 2 中，导电粒子的硬度以 SI 单位 GPa 表示，但为参考，将以 Kgf/mm² 为单位的数据一同记于括号内。

[表 1]

导电粒子 No.	核体的平均粒径 (μm)	镀Ni厚度 (nm)	镀Au厚度(nm)	镀Pd厚度 (nm)	导电粒子之硬度 GPa(Kgf/mm ²)
1	5	100	-	-	4.903(500)
2	5	75	-	25	4.4413(450)
3	5	-	80	-	5.394(550)
4	1	75	-	25	4.903(500)
5	5	30	-	-	4.903(500)
6	5	100	-	-	1.177(120)
7	5	100	-	-	7.845(800)
8	5	75	-	25	1.471(150)
9	5	75	-	25	7.355(750)
10	5	-	80	-	0.981(100)
11	5	-	80	-	8.336(850)
12	1	30	-	-	5.884(600)
13	1	75	-	25	1.177(120)
14	1	75	-	25	10.787(1100)

[表 2]

导电 粒子 No.	核体的 平均粒径 (μm)	镀Ni厚度 (nm)	镀Pd厚 度(nm)	导电粒子的 硬度 GPa(Kgf/mm ²)
15	5	75	25	4.4413(450)
16	5	75	25	0.981(100)
17	5	75	25	7.355(750)

(实施例 1)

苯氧树脂(联合碳化物株式会社制、商品名 PKHC、将平均分子量 45,000)50 g 溶于甲苯/乙酸乙酯的重量比=50/50 的混合溶剂中,作为固态成分为 40 重量%的溶液。

然后,在该溶液中,以固态成分重量比计,配合苯氧树脂 30g、双酚 A 型环氧树脂 30g、作为环氧树脂的潜在性固化剂的诺巴爵(Novacure,旭千叶株式会社制,商品名 3941HPS)40g。进一步,在该溶液中,相对于粘接剂组合物 100 体积份,配合分散 5 体积份的导电粒子 No.1,调配电路连接材料含有液。再者,上述潜在性固化剂诺巴爵 3941HPS 是,以咪唑改性体为核,将其表面以聚氨酯披覆而成为平均粒径 5 μm 的微胶囊型固化剂,再将其分散于液状双酚 F 型环氧树脂中而成的母炼胶型固化剂。

接着,使用涂布装置,将该电路连接材料含有液涂布于单面经过表面处理的厚 80 μm 的 PET 薄膜,以 70℃热风干燥 10 分钟得到厚度 20 μm 的薄膜状电路连接材料。

(实施例 2)

取代实施例 1 中的导电粒子 1,而使用导电粒子 2,其他与实施例 1 同样地得到实施例 2 的薄膜状电路连接材料。

(实施例 3)

取代实施例 1 中的导电粒子 1,而使用导电粒子 3,其他与实施例 1 同样地得到实施例 3 的薄膜状电路连接材料。

(实施例 4)

取代实施例 1 中的导电粒子 1,而使用导电粒子 4,其他与实施例 1 同样地得到实施例 4 的薄膜状电路连接材料。

(实施例 5)

取代实施例 1 中的导电粒子 1, 而将导电粒子 1 以 2.5 体积份, 导电粒子 2 以 2.5 体积份配合分散, 其他与实施例 1 同样地得到实施例 5 的薄膜状电路连接材料。

(实施例 6)

取代实施例 1 中的导电粒子 1, 而使用导电粒子 15, 其他与实施例 1 同样地得到实施例 6 的薄膜状电路连接材料。

(比较例 1)

取代实施例 1 中的导电粒子 1, 而使用导电粒子 6, 其他与实施例 1 同样地得到比较例 1 的薄膜状电路连接材料。

(比较例 2)

取代实施例 1 中的导电粒子 1, 而使用导电粒子 7, 其他与实施例 1 同样地得到比较例 2 的薄膜状电路连接材料。

(比较例 3)

取代实施例 1 中的导电粒子 1, 而使用导电粒子 8, 其他与实施例 1 同样地得到薄膜状电路连接材料。

(比较例 4)

取代实施例 1 中的导电粒子 1, 而使用导电粒子 9, 其他与实施例 1 同样地得到薄膜状电路连接材料。

(比较例 5)

取代实施例 1 中的导电粒子 1, 而使用导电粒子 10, 其他与实施例 1 同样地得到薄膜状电路连接材料。

(比较例 6)

取代实施例 1 中的导电粒子 1, 而使用导电粒子 11, 其他与实施例 1 同样地得到薄膜状电路连接材料。

(比较例 7)

取代实施例 1 中的导电粒子 1, 而使用导电粒子 13, 其他与实施例 1 同样地得到薄膜状电路连接材料。

(比较例 8)

取代实施例 1 中的导电粒子 1, 而使用导电粒子 14, 其他与实施例 1 同样地得到薄膜状电路连接材料。

(比较例 9)

取代实施例 1 中的导电粒子 1, 而使用导电粒子 16, 其他与实施例 1 同样地得到薄膜状电路连接材料。

(比较例 10)

取代实施例 1 中的导电粒子 1, 而使用导电粒子 17, 其他与实施例 1 同样地得到薄膜状电路连接材料。

(连接电阻评价试验 1)

(电路构件的制作)

在聚酰亚胺薄膜(厚度 $40\mu\text{m}$)上, 形成线宽 $9\mu\text{m}$ 、间距 $30\mu\text{m}$ 的铜电路(厚 $8\mu\text{m}$)500 条, 制造挠性电路板(2 层 FPC), 作为第一电路构件。此外, 以聚酰亚胺、铜箔(厚 $18\mu\text{m}$)、粘接聚酰亚胺与铜箔的粘接剂所成的 3 层构成, 制作线宽 $7\mu\text{m}$ 、间距 $30\mu\text{m}$ 的挠性电路板(3 层 FPC), 作为第一电路构件。

另一方面, 在玻璃基板(厚 1.1 mm)上, 形成线宽 $15\mu\text{m}$ 、间距 $30\mu\text{m}$ 的铟-锡氧化物(ITO)电路(厚度 200 nm) 500 条, 在该玻璃基板上的 ITO 电路间蒸镀氮化硅, 形成由 ITO 电路中心 600 nm 厚的绝缘膜, 制作第二电路构件。

(电路构件的连接)

首先将实施例 1~6 及比较例 1~10 的薄膜状电路连接材料(宽 1 mm)的粘接面贴附在第二电路构件上后, 以 70°C 、 0.5 MPa 、加热加压 5 秒钟, 将薄膜状电路连接材料假连接于第二电路构件, 将 PET 薄膜剥离。其后, 配置 2 层 FPC, 使得薄膜状电路连接材料介在于作为第一电路构件的 2 层 FPC 和第二电路构件之间。然后, 经由第一电路构件及第二电路构件, 将薄膜状电路连接材料以 180°C 、 3 MPa 加热加压 10 秒钟。如此得到电路构件的连接结构。此外, 作为第一电路构件的 3 层 FPC 与第二电路构件的连接也与上述同样地进行, 如此得到电路构件的连接结构。

(连接电阻的测定)

针对上述电路构件的连接结构, 分别在初期(刚连接后)、和于 80°C 、 $90\%\text{RH}$ 的高温高湿槽中保持 1000 小时(高温高湿处理)后, 以多功能电表, 测

定电路的电阻值。结果示于表 3。再者，在表 3 中，电阻值以，邻接电路间的 150 个点的电阻的平均值与标准偏差的三倍值之和，即 $(x+3\sigma)$ 表示。

(存在于电路电极上的导电粒子的计数)

电路构件连接后，以显微镜目视存在于上述连接结构中的各电路电极的导电粒子数。电路电极上的导电粒子数，以存在于 151 个电极上的导电粒子的平均值表示。结果示于表 3。

(电路连接构件的贮存弹性模量及平均热膨胀系数)

确认了，实施例 1~6 及比较例 1~10 的薄膜状电路连接材料在固化处理后于 40℃ 的贮存弹性模量位于 0.5~3Gpa 的范围，平均热膨胀系数位于 30~200ppm/℃ 的范围。

[表 3]

薄膜状电路连接材料	使用2层FPC的连接结构			使用3层FPC的连接结构		
	连接电阻 (初期) (Ω)	连接电阻 (高温高湿 处理后) (Ω)	连接电极 上的导电 粒子数 (个)	连接电阻 (初期) (Ω)	连接电阻 (高温高湿 处理后) (Ω)	连接电极 上的导电 粒子数 (个)
实施例1	1.2	2	8	2.16	2.8	8
实施例2	0.96	1.52	7	1.28	1.92	7
实施例3	1.12	1.6	7	1.6	2.16	7
实施例4	0.56	0.8	16	0.64	0.88	16
实施例5	1.12	1.76	20	1.6	2.32	20
实施例6	1.28	1.84	8	2.08	2.64	8
比较例1	2	>10	6	2.7	>10	6
比较例2	4.2	>10	8	6	>10	8
比较例3	1.8	>10	7	2.6	>10	7
比较例4	3.8	>10	6	5.4	>10	6
比较例5	1.8	>10	8	2.6	>10	8
比较例6	4	>10	9	5.8	>10	9
比较例7	1.875	>10	23	2.75	>10	23
比较例8	3.75	>10	23	5.75	>10	23
比较例9	7.5	>10	8	>10	>10	8
比较例10	3.75	>10	7	7.5	>10	7

根据表 3 所示结果，确认了，使用实施例 1~6 的薄膜状电路连接材料的电路构件的连接结构，在第一电路构件无论为 2 层 FPC 还是 3 层 FPC 的情况下，在初期全部显示良好的连接电阻，高温高湿处理后，也几乎没有连接电阻的上升。

与此相反，使用比较例 1~10 的薄膜状电路连接材料的电路构件的连接结

构，在初期连接电阻高，特别是高温高湿处理后，连接电阻显著增加。认为原因在于，在使用比较例 1, 3, 5, 7, 9 的薄膜状电路连接材料的电路构件的连接结构中，所使用的导电粒子的硬度过于柔软，无法追随高温高湿所致的对向的电路电极间的距离的变动，因而引起高温高湿处理后的连接电阻上升。

此外，使用比较例 2, 4, 6, 8, 10 的薄膜状电路连接材料的电路构件的连接结构，则由于所使用的导电粒子的硬度过高，无法得到充分扁平的导电粒子，因而初期的连接电阻变高，此外，由于无法追随高温高湿所致的对向的电路电极间的距离的变动，因而引起高温高湿处理后的连接电阻上升。

(连接电阻评价试验 2)

(电路构件的制作)

在配置有 40 个凸出面积 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 、间距 $200\mu\text{m}$ 、高 $20\mu\text{m}$ 的金凸出的 IC 芯片中，将氮化硅蒸镀于凸出间，形成自凸出中心 600nm 厚的绝缘层，制作第一电路构件。

此外，在玻璃基板(厚 1.1mm)上，以铟-锡氧化物(ITO)形成厚 200nm 的电路。然后，将氮化硅蒸镀于该玻璃基板上的 ITO 电路间，形成自 ITO 电路中心 600nm 厚的绝缘层，制作第二电路构件。

(电路构件的连接)

作为第一电路构件，取代 2 层 FPC 或 3 层 FPC，而使用上述 IC 芯片，其他与评价试验 1 同样地连接第一电路构件与第二电路构件，得到电路构件的连接结构。

(连接电阻的测定)

针对上述得到的连接结构，分别在电路构件连接后的初期、和高温高湿处理后，以与评价试验 1 同样的方法测定连接电阻。结果示于表 4。再者，在表 4 中，电阻值以邻接电路间的 150 个点的电阻的平均值与标准偏差的三倍值之和，即 $(x+3\sigma)$ 表示。

(存在于电路电极上的导电粒子的计数)

电路构件连接后，将存在于上述连接结构的各电路电极的导电粒子数与评价试验 1 同样的方法计数。电路电极上的导电粒子数，以存在于 40 个电极上的导电粒子的平均值表示。结果示于表 4。

[表 4]

薄膜状电路 连接材料	连接电阻 (初期) (m Ω)	连接电阻 (高温高湿 处理后) (Ω)	连接电极 上的导电 粒子数 (个)
实施例1	1	0.4	5
实施例2	3	0.2	4
实施例3	2	0.5	7
实施例4	4	0.3	10
实施例5	6	0.3	13
实施例6	3	0.4	6
比较例1	800	>3	5
比较例2	1400	>3	6
比较例3	600	>3	7
比较例4	700	>3	9
比较例5	1500	>3	6
比较例6	2000	>3	7
比较例7	1300	>3	15
比较例8	900	>3	15
比较例9	1200	>3	8
比较例10	900	>3	6

使用实施例 1~6 的薄膜状电路连接材料的电路构件的连接结构，即使在取代评价试验 1 的 2 层 FPC 或 3 层 FPC，而使用上述 IC 芯片作为第一电路构件的情况下，也确认了初期全部显示良好的连接电阻，高温高湿处理后，也几乎没有连接电阻的上升。

对此，使用比较例 1~10 的薄膜状电路连接材料的电路构件的连接结构，与评价试验 1 的情形一样，在初期连接电阻高，特别是高温高湿处理后，连接电阻的上升显著。

产业上的利用可能性

如以上所说明，根据本发明的电路连接材料、电路构件的连接结构及其制造方法，在将对向的电路结构彼此连接时，可充分减低对向的电路电极间的连接电阻。

此外，根据本发明的薄膜状电路连接材料，除上述上述效果之外，在连接第一电路构件与第二电路构件时，还可使之容易地介在于它们之间，可容易地进行第一电路构件与第二电路构件的连接作业。

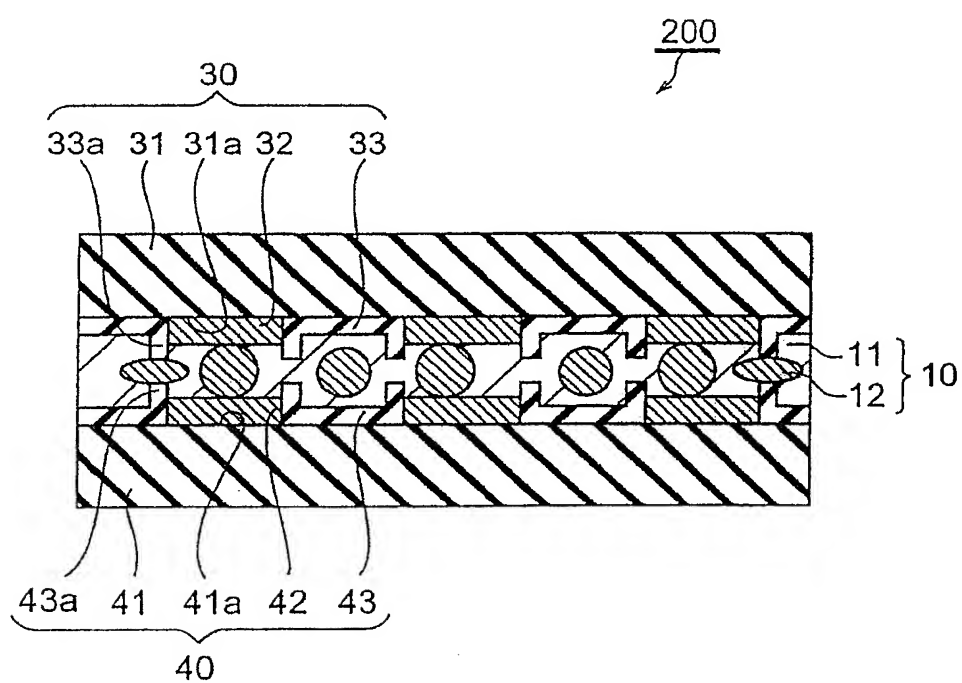


图 1

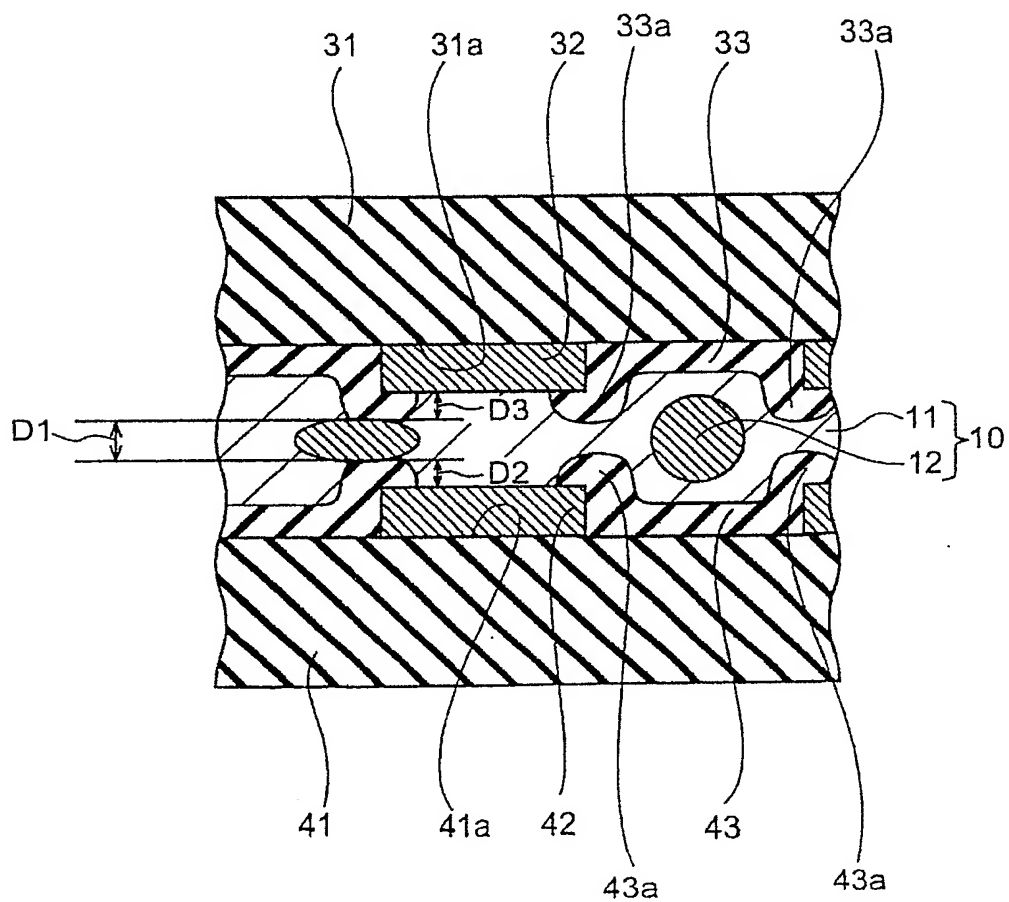
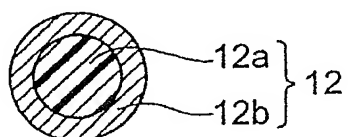


图 2

(a)



(b)

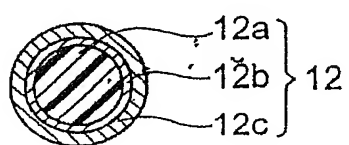


图 3

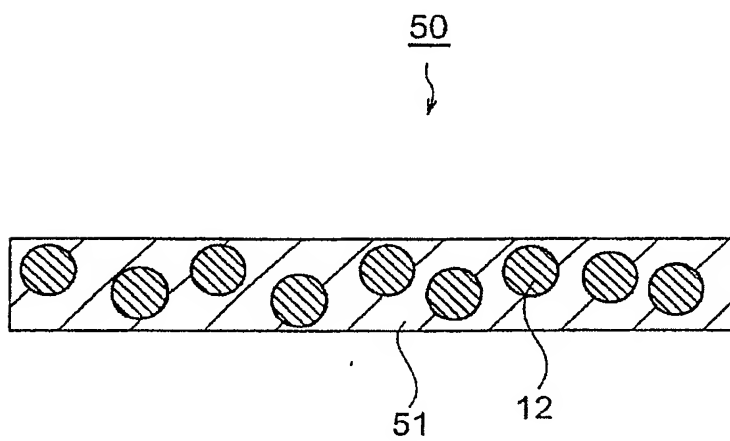


图 4

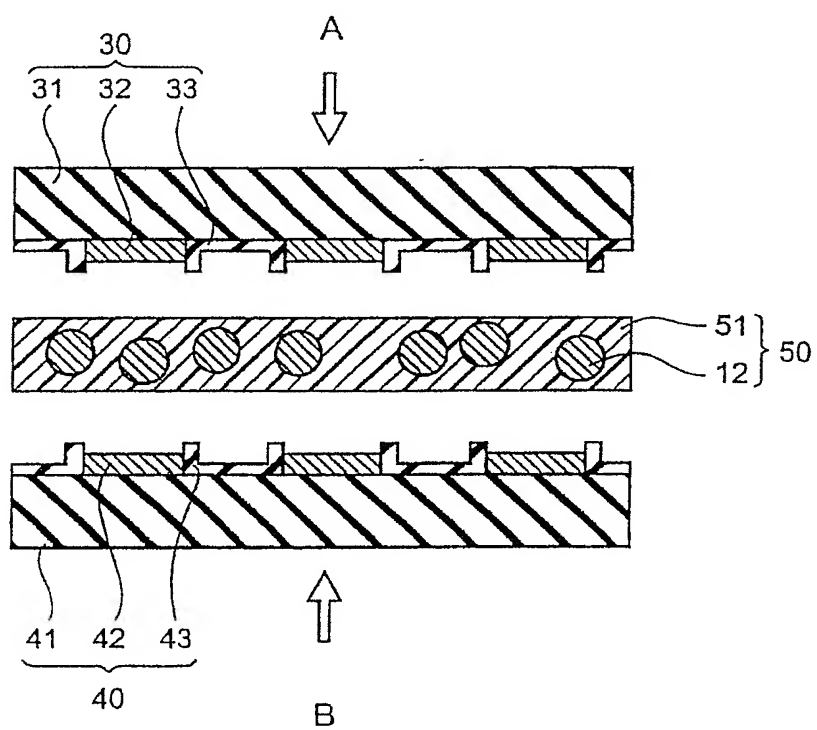


图 5

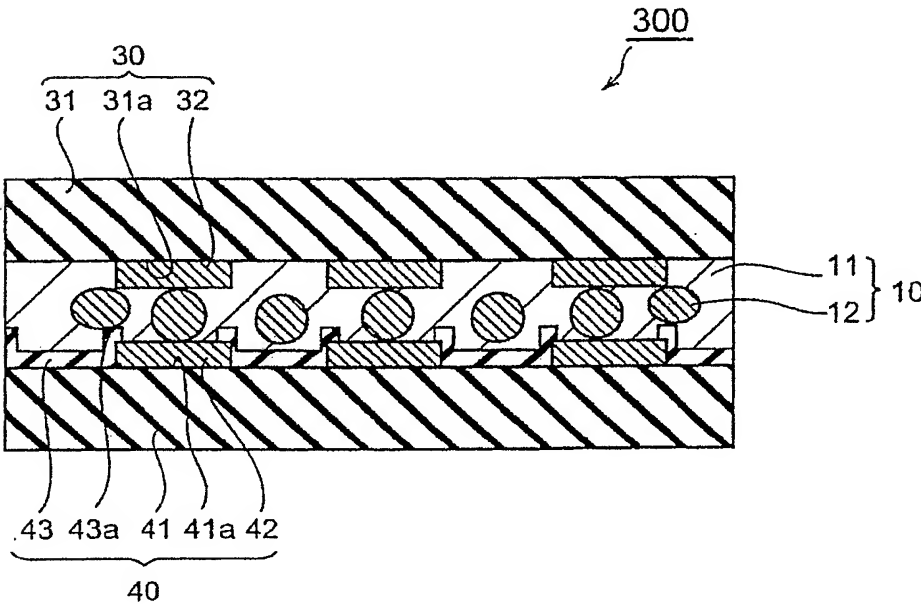


图 6

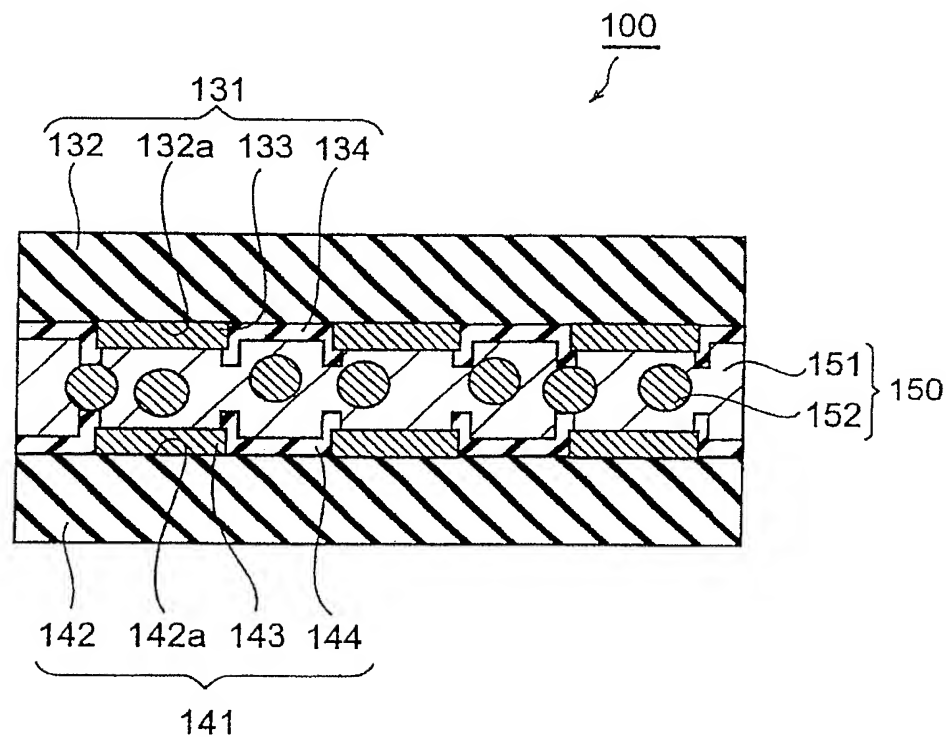


图 7